



На правах рукописи

Гумерова Олеся Рустамовна

**СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ ОБЪЕМНЫМИ
КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук
Гумеров Асхат Мухаметзянович

Официальные оппоненты: Гарипов Руслан Мирсаетович,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет», кафедра технологий
полиграфических процессов и
кинофотоматериалов, заведующий
кафедрой

Кузьмин Михаил Владимирович
кандидат химических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Чебоксарский
государственный университет им. И.Н.
Ульянова», кафедра физической химии и
высокомолекулярных соединений

Ведущая организация: федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Казанский
(Приволжский) федеральный университет»,
г. Казань.

Защита диссертации состоится «14» ноября 2012 г. в 10.00 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Казанского национального исследовательского технологического
университета. НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ

Автореферат разослан «12» октября 2012 г.



0000741879

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полиуретаны представляют собой полимеры, на базе которых можно создать материалы с широким диапазоном эксплуатационных показателей – повышенной твердостью, высоким модулем упругости, большой эластичностью, стойкостью к истиранию, растворителям, маслам и высокой прочностью. Изменяя химическую природу исходных компонентов можно в значительных пределах варьировать значения этих показателей и получать как ударопрочные пластики, так и эластомеры. Один из способов, позволяющих влиять на химическое строение и морфологию полиуретанов (ПУ), связан с использованием для их синтеза координационных соединений переходных металлов (КСПМ). Было установлено, что КСПМ могут взаимодействовать со стерически незатрудненными изоцианатными группами и приводить к образованию стопочных координационно-связанных азоароматических структур. Благодаря формированию таких структур стала возможной реализация переноса электронов сквозь стопки. В промышленности литьевые полиуретаны получают в основном на основе уретановых преполимеров (УП). Так как для их синтеза наиболее предпочтительным является использование 2,4-толуилنديизоцианата, терминальными группами в УП являются стерически затрудненные изоцианатные группы *орто*-положения. Восстановление изоцианатных групп *пара*-положения и последующее их превращение в азогруппы возможно только при каталитической диссоциации уретановых групп. В связи с этим представляется актуальным синтез и исследование КСПМ, проявляющих наряду со структурирующими свойствами каталитическую активность в реакциях диссоциации уретановых групп. Актуальной является также проблема использования малых количеств модификаторов как способа влияния на надмолекулярную организацию полиуретанов и соответственно на их технические свойства.

Целью работы является создание новых объемных координационных соединений меди, способных приводить к низкотемпературной диссоциации уретановых групп и структурированию полиуретанов; исследование закономерностей реакции диссоциации и азообразования и их влияния на морфологию, физико-механические и электрофизические свойства полиуретанов.

Научная новизна работы. Разработаны объемные координационные соединения меди (ОКСМ), проявляющие каталитическую активность в реакциях низкотемпературной диссоциации уретановых групп и способность к взаимодействию с изоцианатными группами с последующим формированием азоароматических производных. Формирование стопочных координационных структур привело к возможности скачкообразного падения удельного объемного электрического сопротивления полиуретанов более чем в 10000 раз. Установлено, что при взаимодействии УП с объемными координационными соединениями меди происходит формирование жестких

блоков координационно-связанных азогрупп, оказывающих значительное влияние как на надмолекулярную организацию полиуретанов, так и на комплекс их физико-механических свойств. Установлена возможность использования объемных координационных соединений меди в качестве сокатализаторов при получении жестких пенополиуретанов (ППУ).

Практическая ценность исследований, проводимых в рамках диссертации, связана с возможностью использования полученных полупроводящих полиуретанов в качестве антистатических конструкционных элементов нефтедобывающего оборудования, валов и валиков, способных отводить статическое электричество в оборудовании текстильной, бумагоделательной и полиграфической промышленности. Важной практической ценностью диссертационной работы является возможность значительного уменьшения дозировки высокотоксичного и дорогого МОКА для отверждения УП и улучшения комплекса технических свойств ПУ. Использование малых добавок ОКСМ позволяет также влиять на технологические и технические свойства ППУ.

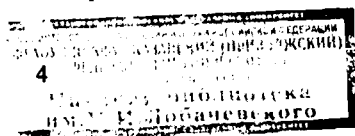
Апробация работы. Результаты работы докладывались на 5 и 7 Санкт-Петербургской конференции молодых ученых (Санкт-Петербург, 2009, 2011); на II Азиатском симпозиуме по продвинутым материалам (Шанхай, 2009), на X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2009» (Волгоград, 2009), на V Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21 веку» (Москва, 2010), на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), на Европейском полимерном конгрессе (Гранада, 2011). Работа, представленная на конкурс по программе «У.М.Н.И.К.», проводившейся в рамках X международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в промышленности» (Казань, 2009), стала победителем.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 3 статьи в журналах по перечню ВАК, 1 статья в монографии, 4 тезисов докладов на научных конференциях, выдан Патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, основные результаты и их обсуждение, выводы и список использованных источников. Общий объем диссертации составляет 145 страниц, включая 6 таблиц, 63 рисунка, списка использованных источников из 203 наименований.

Работа Гумеровой О.Р. выполнялась при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки РФ (регистрационный номер 2.1.1/3540) и задания Министерства образования и науки РФ на проведение НИР в 2012-2014 гг.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.х.н. профессору Давлетбаевой И.М. и к.х.н., доценту Давлетбаеву Р.С. за помощь и консультации в выполнении и обсуждении работы.



ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования в работе служили объемные координационные соединения меди (ОКСМ), полученные на основе хлорида меди (II), N,N'-диэтилгидроксиламина (ДЭГА) и γ -аминопропилтриэтоксисилана (АГМ), уретановые преполимеры, полученные на основе 2,4-тоуилендиизоцианата (ТДИ) и полиокситетраметиленгликоля (СКУ-ПФЛ-100) или полиэтиленбутиленгликольадипината (УП-2). Отверждение УП осуществлялось с использованием 4,4'-метилен-бис-(о-хлоранилин) (МОКА).

Химическая структура синтезированных соединений устанавливалась с использованием методов инфракрасной и электронной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, динамического светорассеяния.

Для исследования надмолекулярной организации ПУ и их термической стабильности были использованы методы вискозиметрии, измерения температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь, дифференциально-сканирующей калориметрии, термомеханического и термогравиметрического анализа.

Для кинетических исследований был использован титриметрический метод анализа, кинетические параметры устанавливались путем математического моделирования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование взаимодействия хлорида меди (II) с γ -аминопропилтриэтоксисилоном

В качестве основы для создания металлокомплексной системы, обладающей как структурирующими свойствами, так и каталитической активностью были использованы хлорид меди (II) и γ -аминопропилтриэтоксисилан. Выбор хлорида меди (II) был основан на его доступности, способности к окислительно-восстановительным реакциям, простоте дегидратации кристаллогидратов.

Использование АГМ было основано на его способности к реакциям золь-гель превращений, в результате которых происходит гидролиз этоксисоставляющей и последующая поликонденсация образующихся силанольных групп. γ -Аминопропилтриэтоксисилан содержит комплексообразующие электроно-донорные аминные группы. Амины могут проявлять каталитические свойства в реакциях уретанообразования и, кроме того, могут принимать участие в окислительно-восстановительных взаимодействиях.

Для установления возможности протекания при взаимодействии CuCl_2 и АГМ окислительно-восстановительной реакции был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры снимались в течение 24 часов. В начальный период реакции на спектре проявляется тонкая структура. По мере протекания взаимодействия спектр ЭПР практически исчезает. Полученные закономерности изменения спектра ЭПР свидетельствуют о том, что координационное взаимодействие ионов Cu(II) с аминогруппами сопровождается последующим редокс-процессом в

Особенности реакционной способности АГМ и формы электронного спектра позволили предположить возможность взаимодействия АГМ с латентной водой с последующей поликонденсацией продуктов гидролиза. О возможности протекания такого рода взаимодействий можно судить по кумулятивной функции распределения размера частиц, определенной методом динамического светорассеяния для ацетонового раствора продукта взаимодействия 1 моль CuCl_2 и 4 моль АГМ. Размер частиц лежит в пределах от 187 до 477 нм. Большие размеры образований и высокая степень их полидисперсности свидетельствуют о правомерности предположения протекания реакций гидролиза АГМ и последующей поликонденсации по силанольным группам. На рисунке 1 представлена наиболее вероятная схема реакций протекающих при взаимодействии CuCl_2 и АГМ.



Рисунок 1 – Схема взаимодействия АГМ с CuCl_2 в ацетоне

Исследование закономерностей взаимодействия металлокомплексной системы на основе хлорида меди с УП проводили в среде ацетона. Характерной чертой титриметрического определения изоцианатных групп во времени явилось то, что после падения их содержания происходит некоторый рост и затем уменьшение концентрации изоцианатных групп.

Использование металлокомплексной системы на основе АГМ и CuCl_2 для модификации представляется технологически обоснованным для полиуретанов, получаемых в растворителе. Структурирование же ею УП нецелесообразно из-за необходимости последующей отгонки ацетона. В связи с этим для использования особенностей химических превращений, протекающих при взаимодействии АГМ и CuCl_2 , хлорид меди(II) предварительно вводился в $\text{N,N}'$ -диэтилгидроксиламин, а затем в реакционную массу добавлялся АГМ.

Изменение концентрации изоцианатных групп в процессе взаимодействия уретановых преполимеров с металлокомплексной системой на основе CuCl_2 , ДЭГА и АГМ определялось титриметрически (рис. 2). Оказалось, что при относительно низком содержании металлокомплекса (0,05 и 0,1% в пересчете на CuCl_2) в начальные десять минут концентрация изоцианатных групп начинает повышаться, и только затем наблюдается ее падение. При содержании металлокомплекса 0,25, 0,3, 0,5 и 0,75% в пересчете на CuCl_2 концентрация изоцианатных групп начинает заметно падать уже в первые минуты от начала реакционного процесса.

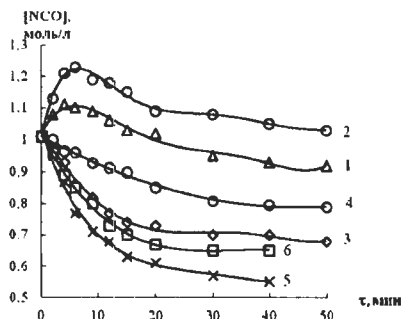


Рисунок 2 – Временные зависимости изменения концентрации изоцианатных групп при взаимодействии SCU-ПФЛ-100 с металлокомплексной системой на основе CuCl_2 , ДЭГА и АГМ, $T=100^\circ\text{C}$, при содержании CuCl_2 : 1 - 0,05%; 2 - 0,1%; 3 - 0,25%; 4 - 0,3; 5 - 0,5%; 6 - 0,75% (мас.).

Зависимости изменения концентрации изоцианатных групп подтверждают результаты ИК-спектроскопии. Так, рост интенсивности полос 2275 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями $\text{N}=\text{C}$ составляющих изоцианатных групп сопровождается падением интенсивностей полос, соответствующих $\text{N}-\text{H}$ связей в составе уретановой группы (3293 см^{-1}) и карбонильной группы, являющейся составляющей уретановой группы (1731 см^{-1}). Для подтверждения возможности протекания низкотемпературной диссоциации изоцианатных групп был синтезирован аддукт полиэтиленгликолядипинта (ПЭА) и фенилизотиоцианата (ФИЦ). При взаимодействии такого аддукта с ОКСМ наблюдается появление, некоторый

рост и падение содержания изоцианатных групп в процессе взаимодействия.

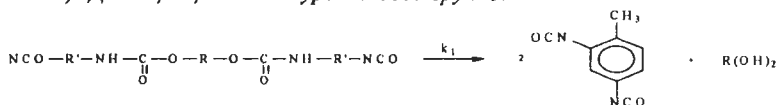
С использованием ИК-спектроскопии было установлено, что в процессе взаимодействия УП с системой CuCl_2 – ДЭГА – АГМ образуется небольшое количество карбодиимидов. Так, на ИК-спектрах уже в течение первых минут наблюдается появление и рост аналитических полос в области 2100 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями $\text{C}=\text{N}$ составляющей карбодиимидной группы. Согласно литературным данным диссоциация уретановых групп, протекающая при температурах ниже 250°C сопровождается образованием изоцианатных групп, небольшое количество которых затем превращается в карбодиимид и CO_2 .

Согласно электронным спектрам взаимодействие уретанового преполимера с металлокомплексной системой на основе CuCl_2 , ДЭГА и АГМ сопровождается появлением характерных для *транс*-азогрупп полос поглощения в области 350 нм. Поглощение в области 480 нм обусловлено координационно-связанными азогруппами.

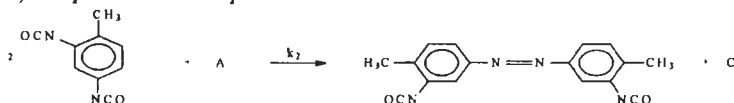
Характер временных зависимостей изменения концентрации изоцианатных групп, включающий первоначальный рост содержания изоцианатных групп наблюдается также при взаимодействии с металлокомплексной системой уретанового преполимера, полученного на основе полиэтиленбутиленгликольадипината – УП-2.

Полученные результаты позволили заключить, что при взаимодействии УП с металлокомплексной системой CuCl_2 – ДЭГА – АГМ идут последовательно и параллельно текущие реакции диссоциации уретановых групп, образования азогрупп и карбодиимидов.

1) Диссоциация УП по уретановой группе:

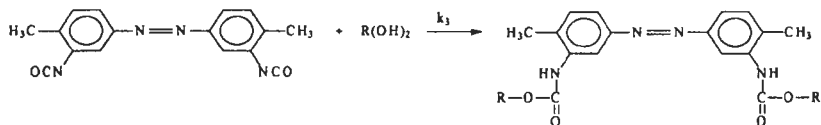


2) Образование азоароматического соединения:

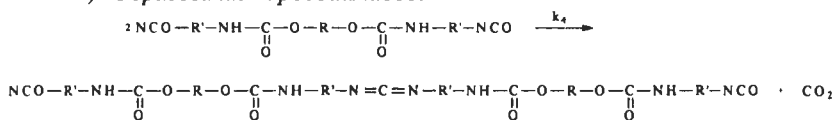


где А – металлокомплексная система на основе CuCl_2 , ДЭГА и АГМ

3) Взаимодействие изоцианатных групп азоароматического соединения с олигоэфирдиоолом (уретанообразование):



4) Образование карбодиимидов:



Для идентификации кинетических параметров химических реакций, протекающих согласно приведенным выше уравнениям, был использован метод математического моделирования. Параметрами модели выбраны константы скорости реакций диссоциации уретановых групп (k_1), азообразования (k_2), уретанообразования (k_3) и образования карбодиимидов (k_4). Была разработана математическая модель процесса взаимодействия макроизоцианата с металлокомплексной системой в виде системы дифференциальных уравнений согласно принятому механизму.

Полученные константы скорости реакций (таблицы 1-2) позволили сделать следующие выводы. Наиболее высокой в рассматриваемом процессе является константа скорости реакции азообразования. Константа скорости реакции диссоциации уретановых групп оказалась ниже константы скорости реакции азообразования. Образование карбодиимидов также протекает с высокой константой скорости, но более низкой в сравнении с константой скорости реакции азообразования.

Таблица 1 - Константы скорости реакций, протекающих при взаимодействии СКУ-ПФЛ-100 с металлокомплексной системой на основе CuCl_2 , ДЭГА и АГМ, $T=100^\circ\text{C}$

CuCl_2 , %	0,05% масс.	0,25% масс.	0,30% масс.	0,50% масс.	0,75% масс.
k_1 л/моль·с	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$
k_2 л/моль·с	6,1	6,0	6,0	6,1	6,1
k_3 л/моль·с	5,9	6,0	5,9	6,1	6,0
k_4 л/моль·с	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-1}$	0,2	$6,7 \cdot 10^{-1}$	$5,1 \cdot 10^{-1}$

Таблица 2 - Константы скорости реакций, протекающих при взаимодействии УП-2 с металлокомплексной системой на основе CuCl_2 , ДЭГА и АГМ, $T=100^\circ\text{C}$

CuCl_2 , %	0,10% масс	0,12% масс.	0,15% масс.
k_1 л/моль·с	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-1}$
k_2 л/моль·с	6,0	6,0	6,0
k_3 л/моль·с	6,0	6,0	6,0
k_4 л/моль·с	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-1}$

Результаты математического моделирования кинетики реакционного процесса согласуются с результатами вискозиметрических исследований

продуктов взаимодействия металлокомплексной системы CuCl_2 – ДЭГА – АГМ с уретановым преполимером, полученным на основе сложного олигоэфирдиола и простого олигоэфирдиола (рисунки 3-4).

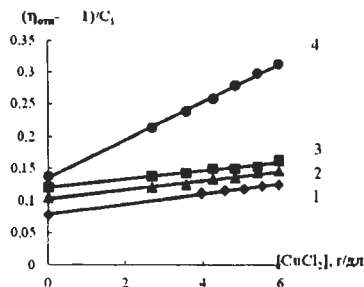


Рисунок 3 - Концентрационные зависимости приведенной вязкости продуктов взаимодействия уретанового преполимера СКУ-ПФЛ-100 с металлокомплексной системой на основе $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]:[\text{АГМ}] = 1:1,48:0,25$, полученных при различном содержании металлокомплекса: 1 – 0%, 2 – 0,5%, 3 – 0,75%, 4 – 1% (ацетон, $T=20^\circ\text{C}$).

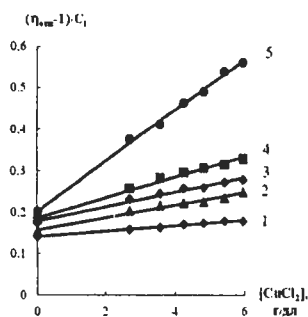


Рисунок 4 - Концентрационные зависимости приведенной вязкости продуктов взаимодействия уретанового преполимера УП-2 с металлокомплексной системой на основе $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]:[\text{АГМ}] = 1:1,48:0,25$, полученных при различном содержании металлокомплекса: 1 – 0%, 2 – 0,1%, 3 – 0,25%, 4 – 0,3%, 5 – 0,5% (ацетон, $T=20^\circ\text{C}$).

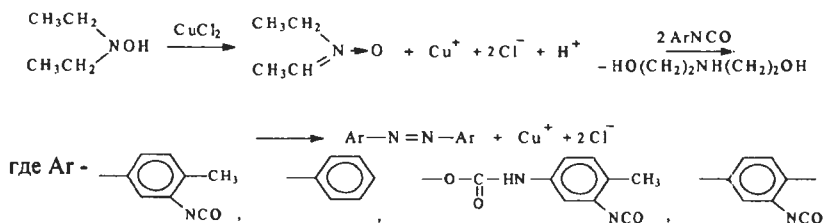
Согласно рис. 3 и 4 угол наклона концентрационных зависимостей приведенной вязкости зависит как от дозировки металлокомплексной системы, так и от природы олигоэфирдиола. Наиболее выраженными являются изменения в случае преполимера, полученного на основе сложного олигоэфирдиола. Заметное увеличение угла наклона и самих значений приведенной вязкости свидетельствуют о возникновении межмолекулярных взаимодействий, наиболее вероятной причиной которых является координационное связывание ионами меди электронодонорных групп. Наиболее высокую способность к координационному связыванию в изучаемой полимеробразующей системе проявляют азогруппы. Важным для анализа полученных результатов является и то обстоятельство, что изоцианатные группы и карбодиимиды не способны координационно связываться с ионами меди. Наблюдается прямолинейная зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ продуктов взаимодействия уретанового преполимера с металлокомплексной системой от ее содержания. Учитывая то, что согласно уравнениям 1-4 только реакция азообразования основана на непосредственном взаимодействии изоцианатных групп с металлокомплексной системой, можно заключить, что основной вклад в реакционный процесс вносит формирование азоароматических соединений.

Основные закономерности взаимодействия уретанового преполимера с металлокомплексной системой, полученной на основе CuCl_2 , ДЭГА и АГМ и на основе CuCl_2 и АГМ совпадают. То есть, в обоих случаях под воздействием металлокомплексной системы происходит диссоциация уретановых групп и последующее взаимодействие высвобождаемых изоцианатных групп с координирующими ионами меди. В результате взаимодействия образуются азогруппы, вступающие с ионами меди в координационное взаимодействие. Обнаруженный факт является важным, так как благодаря реакции диссоциации уретановых групп высвобождаются изоцианатные группы активного пара-положения. Часть изоцианатных групп расходуется на образование карбодимидов. Важным является то, что при модификации уретанового преполимера металлокомплексная система на основе CuCl_2 и ДЭГА участвует только в реакциях перекординации иона меди уретановыми и сложноэфирными группами. Как было ранее показано в работах Давлетбаевой И.М., металлокомплексная система на основе CuCl_2 и ДЭГА реагирует преимущественно с пространственно незатрудненными изоцианатными группами. Это изоцианатные группы дифенилметандиизоцианата, фенилизоцианата, изоцианатные группы *пара*-положения ТДИ и т.п. Ключевым звеном в этой реакции оказалось использование АГМ, формирование объемных заместителей в металлокомплексной системе. Металлокомплексы проявляют каталитическую активность, результатом которой является диссоциация уретановых групп и образование карбодимидов. В связи с этим следует отметить известный из литературы факт, что высокотемпературная диссоциация уретановых групп сопровождается образованием карбодимидов.

Для того, чтобы объяснить причину каталитической активности исследованных координационных соединений меди следует отметить, что она присуща для комплексов, полученных как на основе CuCl_2 и АГМ так и на основе CuCl_2 , ДЭГА и АГМ. То есть ключевым элементом, приводящим к каталитической активности ионов меди(II) является их координационное связывание с азогруппами в алифатическом окружении. Один из вероятных факторов, приводящих к каталитической активности ионов меди, может быть обусловлен формированием кремнеземных фрагментов.

Особенностью объемных координационных соединений, образующихся при взаимодействии CuCl_2 , ДЭГА и АГМ, является их каталитическая активность в реакциях низкотемпературной диссоциации уретановых групп, сочетающаяся с возможностью последующего вовлечения высвобождающихся изоцианатных групп *пара*-положения в реакцию азообразования.

Реакция азообразования с незатрудненными изоцианатными группами (в частности с изоцианатными группами ТДИ *пара*-положения) была описана ранее в работах Давлетбаевой И.М. и протекает согласно следующей схеме:



В этих же работах было показано, что часть ионов меди(II) остается в исходной степени окисления благодаря формированию их плоскоквадратного комплекса с ионами хлора. Указанное обстоятельство является важным, так как в координационное связывание могут быть вовлечены только ионы меди(II). Для того, чтобы при взаимодействии с АГМ в окислительно-восстановительном процессе участвовала только часть меди(II), ее оптимальное молярное отношение к содержанию CuCl_2 и ДЭГА было установлено экспериментально и составило $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]:[\text{АГМ}]=1:1,48:0,25$.

2. Исследование электрофизических свойств полиуретанов, структурированных металлокомплексной системой на основе CuCl_2 , ДЭГА и АГМ

Образование координированных ионами меди(II) азогрупп в процессе взаимодействия УП с металлокомплексной системой является предпосылкой формирования в полиуретанах соответствующих стопочных структур. В таких упорядоченных системах перенос носителей заряда значительно облегчен вдоль оси стопок, по сравнению с механизмом, согласно которому посредством электронодонорных групп ионы меди, находясь в двух степенях окисления, обмениваются электронами за счет их перескока с одного координационного звена на другое.

Полиуретаны были синтезированы с дозировкой МОКА на 25% ниже стехиометрически необходимого количества. Уменьшение дозировки МОКА было необходимо для того, чтобы часть изоцианатных групп в результате реакций, приведенных в уравнениях 1-3, участвовали в формировании азоароматических фрагментов. Схематически строение полиуретанов, полученных согласно уравнениям реакций 1-4, представлено на рис. 5.

Были измерены зависимости удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) полиуретанов от концентрации структурирующей металлокомплексной системы (табл. 3). Для синтеза полиуретанов были использованы уретановые преполимеры, полученные с использованием как сложного, так и простого олигоэфирдиолов.

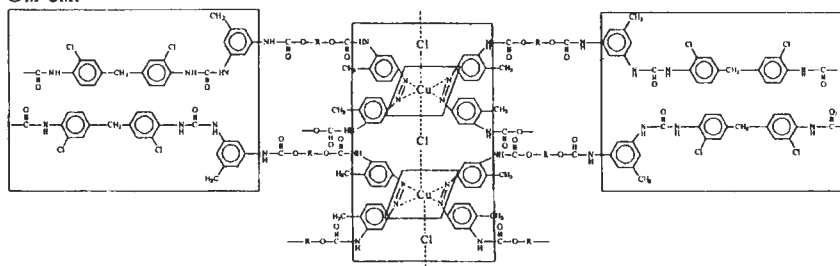
Практически важным в полученных закономерностях является то, что значений ρ_v , достаточных для отвода статического электричества можно достичь при содержании металлокомплекса в пределах 0,1-0,5%. При

понижении содержания МОКА оказалось возможным достичь значений $\rho_v = (2 \div 5) \cdot 10^7$ Ом·см.

Таблица 3 - Значения удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) полиуретанов

Преполимер	МОКА, моль	[CuCl ₂], % масс.	[ДЭГА], моль/л	[АГМ], моль/л	ρ_v , Ом·см
СКУ-ПФЛ-100	0	2,00	0,2640	0,3880	$0,90 \cdot 10^6$
		3,00	0,3960	0,5820	$5,50 \cdot 10^6$
УГ-2	0,7	0	0	0	$3,90 \cdot 10^{11}$
		0,10	0,0132	0,0054	$7,50 \cdot 10^8$
		0,50	0,0660	0,0270	$5,00 \cdot 10^7$
СКУ-ПФЛ-100	0,5	0	0	0	$8,00 \cdot 10^{11}$
		0,10	0,0132	0,0054	$1,20 \cdot 10^8$
		0,50	0,0660	0,0270	$2,30 \cdot 10^7$
		1,00	0,1320	0,1940	$1,70 \cdot 10^7$
СКУ-ПФЛ-100	0,7	0	0	0	$3,50 \cdot 10^{12}$
		0,10	0,0132	0,0054	$2,90 \cdot 10^9$
		0,50	0,0660	0,0270	$3,30 \cdot 10^8$
		1,00	0,1320	0,1940	$1,20 \cdot 10^8$
СКУ-ПФЛ-100	0,9	0	0	0	$1,13 \cdot 10^{12}$
		0,10	0,0330	0,0485	$9,25 \cdot 10^8$
		0,50	0,0660	0,0270	$3,90 \cdot 10^8$
		1,00	0,1320	0,1940	$3,75 \cdot 10^8$

Было установлено, что в результате реакций, протекающих при взаимодействии уретанового преполимера с металлокомплексной системой на основе CuCl₂, ДЭГА и АГМ, пространственная полимерная сетка формируется и при отсутствии отверждающих агентов. В таблице 3 приведены значения ρ_v для металлкоординированных полиуретанов (МКПУ) с различной дозировкой МОКА. Согласно полученным результатам МКПУ, полученные без использования специального отверждающего агента достигают значений объемного электрического сопротивления $\rho_v = (0,9 \div 5,5) \cdot 10^6$ Ом·см.



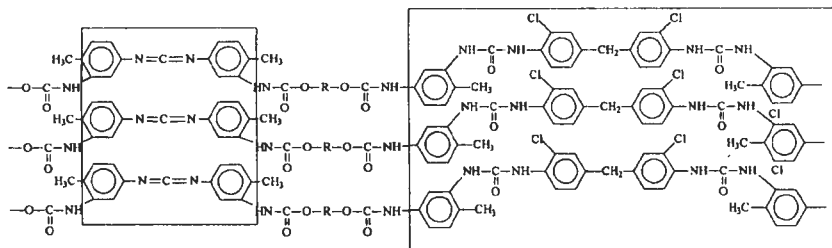


Рисунок 5 - Строение полиуретанов, полученных согласно уравнениям реакций 1-4.

3. Физико-механические свойства металлкоординированных полнуретанов

Для исследования физико-механических свойств МКПУ были синтезированы полиуретаны на основе УП различной природы и МОКА. Учитывая то обстоятельство, что для взаимодействия с металлокомплексом уходит значительное количество изоцианатных групп, мольная доля МОКА относительно содержания терминальных изоцианатных групп изменялась. На рисунке 6 представлены зависимости напряжение – деформация для полиуретанов, структурированных координационными соединениями меди.

Оказалось, что наиболее благоприятно металлокомплексное структурирование влияет на полиуретаны, отверждаемые при низком мольном содержании МОКА ($[NCO]:[NH_2]=1:0,7$ и $1:0,5$). В этом случае предельное напряжение при разрыве растет в два и более раза, более чем в два раза растет удлинение при разрыве. Заметно (на 50-70%) растет прочность на раздир образцов МКПУ. Улучшение свойств МКПУ происходит в определенном концентрационном интервале структурирующей металлокомплексной системы. В МКПУ на основе УП-2 этот интервал лежит в области 0,05% - 0,25%, а при использовании СКУ-ПФЛ-100 смещается в область больших концентраций металлокомплекса – 0,25-0,5%.

Согласно рис. 6 с увеличением содержания металлокомплексной системы падает условное напряжение при 100%, а в некоторых случаях и при 200% удлинения. Наблюдаемое явление согласуется с тем обстоятельством, что уменьшение доли уретановых групп согласно схеме, приведенной на рис. 5, приводит к увеличению доли карбодимидов и координационно-связанных азогрупп. В результате практически теряется возможность образования вторичных биуретовых узлов пространственной полимерной сетки, а формирование надмолекулярной структуры полиуретанов скорее обусловлено их сегментальной природой.

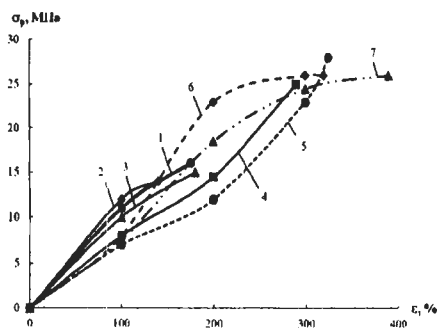


Рисунок 6 - Диаграмма напряжение (σ , МПа) – деформация (ϵ , %) для полиуретанов, полученных путем взаимодействия 1 моль СКУ-ПФЛ-100, 0,7 моль МОКА, и металлокомплексной системы на основе $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]:[\text{АГМ}] = 1:1,48:0,25$, $T=80^\circ\text{C}$, % масс.: 1 - 0; 2 - 0,05; 3 - 0,175; 4 - 0,25; 5 - 0,3; 6 - 0,5; 7 - 1,0

В этом же концентрационном интервале остаточное удлинение после приложенного напряжения практически не меняется. Следует отметить, что остаточное удлинение обусловлено наличием пластических деформаций в эластомерах и его отсутствие свидетельствует о совершенстве сшивки полимера.

4. Исследование термической стабильности полиуретанов, структурированных объемными координационными соединениями меди

Результаты физико-механических испытаний в целом согласуются с результатами кинетических и вискозиметрических исследований. Так, наиболее вероятной причиной уменьшения напряжения при 100, 200 и 300% деформации может являться образование координационно-связанных азогрупп и возникновение лабильных координационных межмолекулярных взаимодействий. Результаты исследований МКПУ с использованием методов термомеханического анализа (рис. 7) и температурной зависимости тангенса углов диэлектрических потерь (рис. 8) подтверждают это предположение. Так, увеличение содержания структурирующей металлокомплексной системы сопровождается небольшим ростом деформации образцов МКПУ и заметным изменением характера кривых тангенса угла диэлектрических потерь по мере увеличения температуры.

Вместе с тем, межмолекулярные координационные взаимодействия приводят к увеличению удлинения образцов при разрыве, прочности на разрыв и раздир в два раза. Возникновение азогрупп оказалось возможным при значительном недостатке аминов $[\text{NCO}]:[\text{NH}_2] = 1:0,5-1:0,7$. С практической и экономической точки зрения является важным то, что с уменьшением доли МОКА прочность образцов не ухудшается. То есть МКПУ, полученные при $[\text{NCO}]:[\text{NH}_2] = 1:0,5-1:0,7$, не уступают по прочности образцам, полученным при $[\text{NCO}]:[\text{NH}_2] = 1:0,9$. При этом растет удлинение при разрыве этих образцов, и они становятся низкомодульными. Уменьшается расход высокотоксичного и дорогого МОКА, значительно увеличивается жизнеспособность уретанообразующей системы.

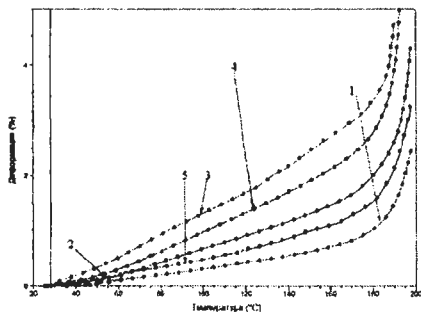


Рисунок 7 - Термомеханические кривые для полиуретанов, полученных путем взаимодействия 1 моль СКУ-ПФЛ-100, 0,7 моль МОКА, и металлокомплексной системы на основе $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]:[\text{АГМ}]=1:1,48:0,25$ (% мас.): 1 - 0; 2 - 0,175; 3 - 0,25; 4 - 0,3; 5 - 1.

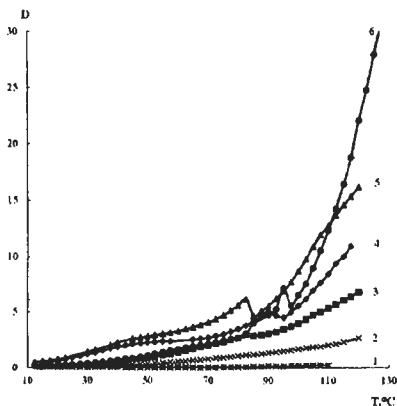


Рисунок 8 - Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для полиуретанов, полученных путем взаимодействия 1 моль СКУ-ПФЛ-100, 0,5 моль МОКА, и металлокомплексной системы на основе $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]:[\text{АГМ}]=1:1,48:0,25$ (% мас.): 1 - 0; 2 - 0,1; 3 - 0,25; 4 - 0,85; 5 - 0,75; 6 - 1,0

При низком мольном содержании МОКА относительно уретанового преполимера жесткие блоки, образованные в результате взаимодействия терминальных изоцианатных групп с МОКА объединяются в домены. Этому обстоятельству способствует практическое отсутствие химических узлов сшивания. Результаты физико-механических исследований, термомеханического анализа и измерений температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь свидетельствуют о значительном влиянии предложенного металлокомплексного структурирования полиуретанов на их надмолекулярную организацию.

Было установлено, что металлокомплексное структурирование не приводит к изменению как температуры начала потери массы, так и скорости термоокислительной деструкции полиуретанов (рис.9).

Полиуретаны, структурированные координационными соединениями меди, были исследованы с использованием низкотемпературной дифференциально-сканирующей калориметрии. Оказалось, что металлокомплексное связывание практически не приводит к изменению температуры их стеклования.

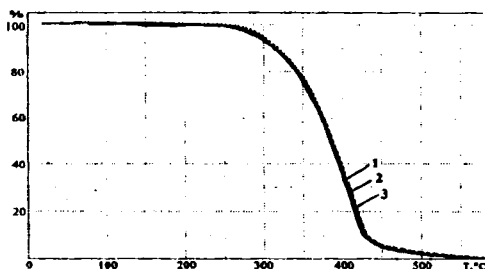


Рисунок 9 – Кривые ТГА полиуретанов, полученных на основе 1 моль СКУ–ПФЛ–100 и 0,9 моль МОКА. Содержание металлокомплексной системы $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]:[\text{АГМ}]=1:1,48:0,25$ (% мас.): 1 - 0; 2 - 0,25; 3 - 0,5

5. Использование металлокомплексных систем при получении жестких пенополиуретанов

Металлокомплексная система, полученная на основе CuCl_2 , ДЭГА и АГМ была использована в качестве модификаторов полиольного компонента (компонент А), применяемого в производстве жестких пенополиуретанов (ППУ). Оказалось, что использование ОКСМ приводит к значительному уменьшению времени отверждения ППУ (Рис. 10).

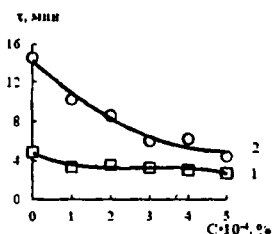


Рисунок 10 - Зависимости времени подъема (1) и отверждения (2) ППУ от концентрации (% мас.) металлокомплексной системы на основе $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]:[\text{АГМ}]=X:1,48:0,25$, введенной в компонент А

Для установления роли АГМ в процессах пенообразования в компонент А вводился только АГМ. Было обнаружено, что использование АГМ приводит к незначительному уменьшению времени подъема и отверждения пены. В качестве контрольной модифицирующей системы была использована также металлокомплексная система на основе CuCl_2 и ДЭГА. В этом случае в широком диапазоне концентраций модификатора пена «схлопывается». То есть происходит поднятие и последующее оседание пены. Плотность ППУ, полученных с использованием металлокомплексной системы CuCl_2 – ДЭГА – АГМ, не изменяется по сравнению с ППУ, полученными на основе немодифицированного компонента А. Было установлено, что ППУ, полученные с использованием ОКСМ, превосходят показатели по влаго- и водопоглощению для немодифицированных образцов ППУ.

Как известно, компонент А является сложной сбалансированной системой в которой уже присутствуют катализаторы аминного типа и оловоорганические соединения. Проведенные исследования свидетельствуют о значительном сокаталитическом эффекте ОКСМ в процессах пенообразования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе хлорида меди, N,N'-диэтилгидроксилamina и γ -аминопропилтриэтоксисилана разработаны объемные координационные соединения меди, проявляющие каталитическую активность в реакциях низкотемпературной диссоциации уретановых групп. Химическая структура синтезированных соединений устанавливалась с использованием методов инфракрасной и электронной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, динамического светорассеяния.
2. С использованием титриметрического анализа, инфракрасной, электронной спектроскопии, капиллярной вискозиметрии и путем анализа закономерностей изменения физико-механических свойств установлено, что диссоциация уретановых групп сопровождается высвобождением 2,4-толуилендиизоцианата с последующим участием изоцианатных групп *пара*-положения в формировании координационно-связанных азопроизводных, часть изоцианатных групп расходуется на образование карбодиимидов.
3. Методом математического моделирования установлены константы скорости реакций, протекающих при взаимодействии уретанового преполимера с разработанной металлокомплексной системой. Установлена корреляция кинетических параметров с результатами вискозиметрических исследований продуктов взаимодействия объемных координационных соединений меди с уретановым преполимером, полученным на основе сложного и простого олигоэфирдиолов.
4. Показано, что формирование стопочных координационных структур привело к возможности скачкообразного падения удельного объемного электрического сопротивления полиуретанов более чем в 10000 раз при содержании металлокомплекса в пределах 0,1-0,5%.
5. Установлено, что при взаимодействии уретанового преполимера с объемными координационными соединениями меди происходит формирование жестких блоков координационно-связанных азогрупп, оказывающих значительное влияние как на надмолекулярную организацию полиуретанов, так и на комплекс их физико-механических свойств.
6. Исследована эффективность использования ОКСМ в качестве сокатализаторов при получении жестких пенополиуретанов. Установлено, что использование ОКСМ приводит к значительному уменьшению времени отверждения ППУ при сохранении времени подъема пены. Показано, что ППУ, полученные с использованием ОКСМ, превосходят показатели по влаго- и водопоглощению для немодифицированных образцов ППУ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций:

1. Гумеров, А.М. Исследование надмолекулярной структуры полимеров, полученных на основе ароматических изоцианатов,

октаметилциклотетрасилоксана и простого полиэфира / А.М. Гумеров, Р.С. Давлетбаев, О.Р. Гумерова, А.Ф. Галютдинова В.В. Парфенов, А.Т. Хасанов, И.М. Давлетбаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - № 4. – С. 143-147.

2. Давлетбаев, Р.С. Особенности взаимодействия координационных соединений меди с уретановым преполимером / Р.С. Давлетбаев, О.Р. Гумерова, А.М. Гумеров, И.М. Давлетбаева // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 18. - С. 100-105.

3. Gumerov, A.M. Investigation of Supramolecular Organization of Polyesterisocyanatesiloxanes / A.M. Gumerov, R.S. Davletbaev, O.R. Gumerova, V.V. Parfenov, A.T. Khasanov, A.F. Galyautdinova, I.M. Davletbaeva // Polymer Science. - Series D. - Glues and Sealing. - 2011. - Vol. 4. - № 2. - P. 90–94.

Патент:

4. Пат. 2010127377 Российская Федерация, МПК⁷ C08G18/61. Способ получения полисилоксануретана / И.М. Давлетбаева, А.Ф. Галютдинова, А.М. Гумеров, О.Р. Гумерова, Р.С. Давлетбаев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО "КНИТУ". - №2010127377/04(038986); заявл. 02.07.2010; опубл. 10.01.2012. - 5 с.

Статья в монографии

5. Davletbaev, R. The modification of polyurethanes by highly ordered coordination compounds of transition metals / R. Davletbaev, I. Davletbaeva, O. Gumerova // Polyurethane / InTech: Rijeka, Croatia, 2012. – P. 34-52.

Тезисы докладов на научных конференциях:

6. Gumerov, A.M. The formation of labile intermolecular bonds in hybrid organo-inorganic polymers / A.M. Gumerov, I.M. Davletbaeva, O.R. Musafarova (O.R. Gumerova), R.S. Davletbaev // Proceeding of the second Asian symposium on advanced materials. - Shanghai. – 2009. – P. 198.

7. Гумерова, О.Р. Органо-неорганические гели для структурирования гетероцепных полимеров / О.Р. Гумерова, Р.С. Давлетбаев // Сборник тезисов докладов V Всеросс. Каргинской конференции «Наука о полимерах 21 веку». - Москва, МГУ. - 2010. – С. 25.

8. Гумерова, О.Р. Исследование надмолекулярной структуры полимеров, полученных на основе простого полиэфира, ароматического изоцианата и октаметилциклотетрасилоксана / О.Р. Гумерова, Р.С. Давлетбаев // Программа и тезисы докладов 7-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых. - Санкт-Петербург. - 2011. - С.29.

9. Gumerova, O.R. Organic-inorganic gels for modification of heterochain polymers / O.R. Gumerova, R.S. Davletbaev // Proceedings of the European Polymer Congress 2011. – Granada. – 2011. - P. 872.

Соискатель



О.Р. Гумерова

Заказ 201

Тираж 80 экз.

